

# HYDROUS SOLID MATERIAL SLURRY OF INORGANIC OXIDE PARTICLE SYNTHEZIZED BY VAPOR-PHASE METHOD AND SLURRY FOR POLISHING

**Publication number:** JP2000203809

**Publication date:** 2000-07-25

**Inventor:** YANO HIROYUKI; HAYASAKA NOBUO; OKUMURA KATSUYA; IIO AKIRA; HATTORI MASAYUKI; KUBOTA KIYONOBU

**Applicant:** TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO; JSR CORP

**Classification:**

- **international:** B24B37/00; B01J13/00; B01J19/00; C01B13/20; C09G1/02; C09K3/14; H01L21/304; B24B37/00; B01J13/00; B01J19/00; C01B13/20; C09G1/00; C09K3/14; H01L21/02; (IPC1-7): C01B13/20; B01J13/00; B01J19/00; B24B37/00; C09K3/14; H01L21/304

- **european:** C09G1/02; C09K3/14D2

**Application number:** JP19990009885 19990118

**Priority number(s):** JP19990009885 19990118

**Also published as:**



EP1020506 (A)

US6409780 (B)

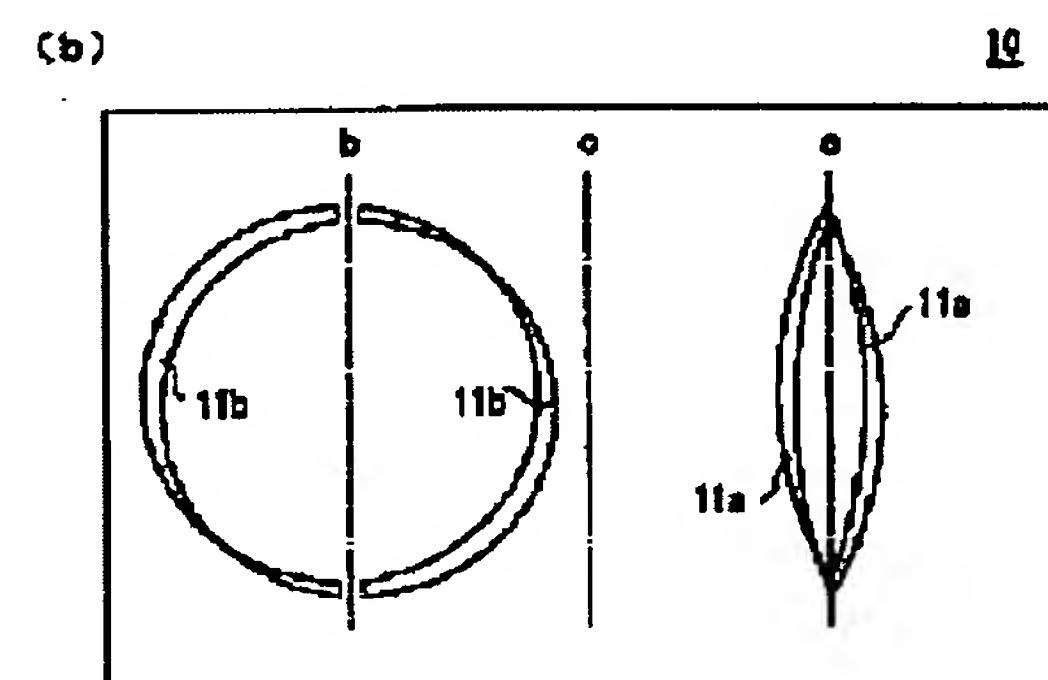
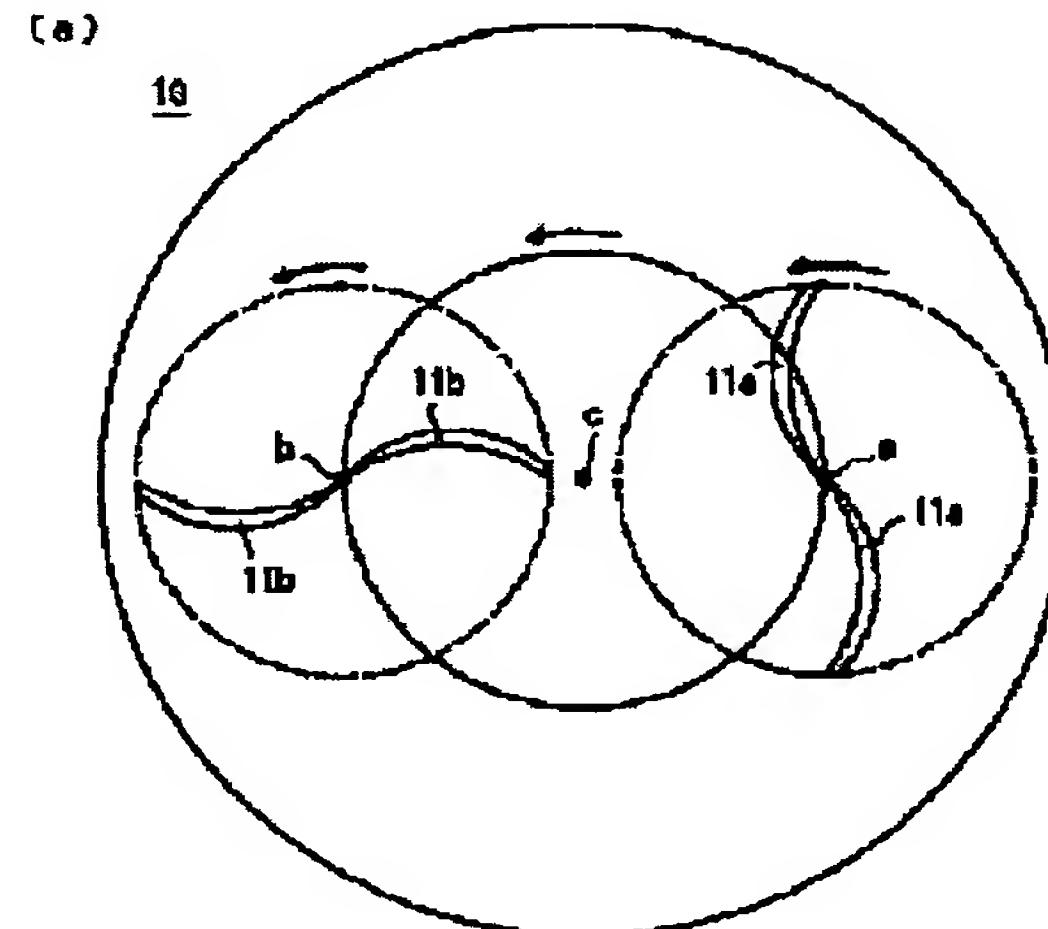
EP1020506 (A)

[Report a data error](#)

## Abstract of JP2000203809

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make a hydrous solid material suitable for storage or transportation and further prevent the solid material from flying as a dust by increasing the bulk density of inorganic oxide particles synthesized by a vapor-phase method which are a raw material for a slurry for polishing.

**SOLUTION:** This hydrous solid material is obtained by adding 40-300 pts.wt. of water to 100 pts.wt. of inorganic oxide particles synthesized by a vapor-phase method. The above inorganic oxide particles are especially synthesized by a fumed method (a high-temperature flame hydrolytic method) or a method of Nanophase Technologies Corporation (a metal evaporation oxidation method). The figures illustrate one example of apparatus used in a method for preparing a slurry for polishing from the above hydrous solid material.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-203809  
(P2000-203809A)

(43)公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
C 01 B 13/20  
B 01 J 13/00  
19/00  
B 24 B 37/00  
C 09 K 3/14 550

F I  
C 01 B 13/20 3 C 058  
B 01 J 13/00 B 4 G 042  
19/00 N 4 G 065  
B 24 B 37/00 H 4 G 075  
C 09 K 3/14 550 C

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-9885

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(22)出願日 平成11年1月18日 (1999.1.18)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 矢野 博之

神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式  
会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 10008778

弁理士 丸山 明夫

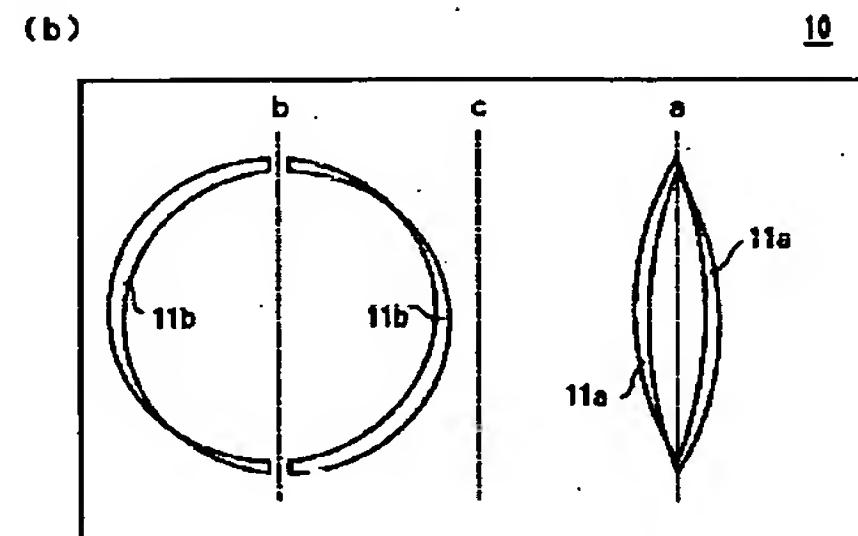
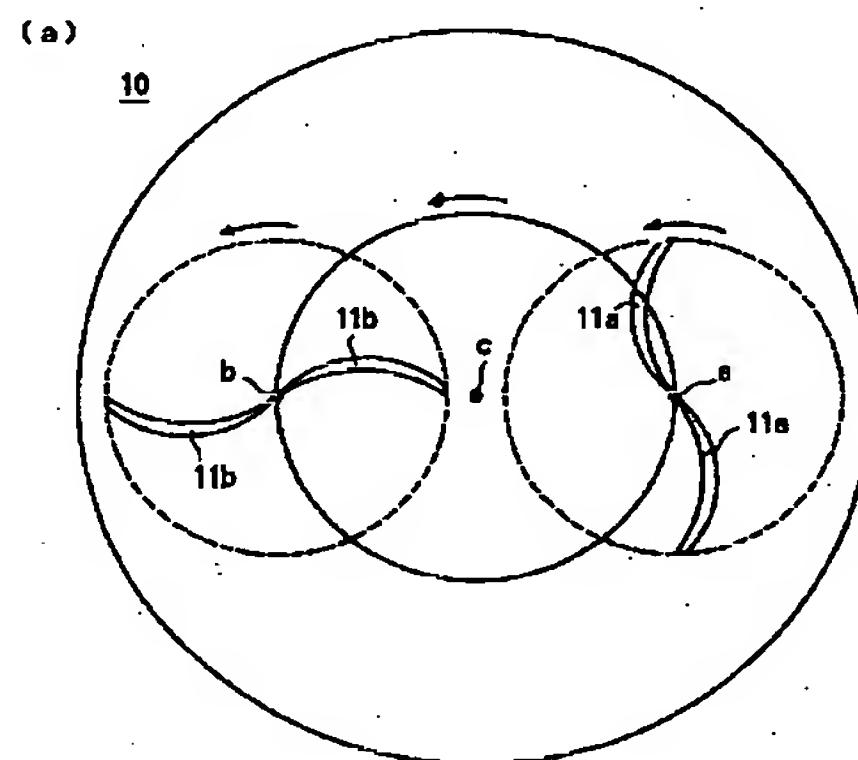
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 気相法無機酸化物粒子の含水固体状物質及び研磨用スラリー

(57)【要約】

【課題】 研磨用スラリーの原料の気相法無機酸化物粒子の嵩密度を増加して保管や輸送に適し、さらに、粉塵として舞うことのないようにする。

【解決手段】 気相法で合成した無機酸化物粒子100重量部に水40~300重量部を添加してなる含水固体状物質。特に、上記の無機酸化物粒子が、ヒュームド法(高温火炎加水分解法)又はナノフェーズテクノロジー社法(金属蒸発酸化法)で合成したものである。図1は上記の含水固体状物質から研磨用スラリーを作成する方法に用いる装置の一例の原理を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相法で合成した無機酸化物粒子100重量部に水40～300重量部を添加してなることを特徴とする含水固体状物質。

【請求項2】 請求項1に於いて、無機酸化物粒子が、ヒュームド法（高温火炎加水分解法）、又は、ナノフェーズテクノロジー社法（金属蒸発酸化法）の何れかの手法により合成した無機酸化物粒子であることを特徴とする含水固体状物質。

【請求項3】 請求項1、又は請求項2に於いて、固体状物質が、その嵩密度が0.3～3g/cm<sup>3</sup>の範囲にある粒状体であることを特徴とする含水固体状物質。

【請求項4】 請求項1～請求項3の何れかの固体状物質を、分散粒子の平均粒径が0.05～1.0μmとなるように水に分散して成ることを特徴とする研磨用スラリー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI等の半導体装置を製造する際の研磨用スラリーの原料として用いられる、気相法で合成した無機酸化物（以下『気相法無機酸化物』）粒子の含水固体状物質と、研磨用スラリーに関する。本発明の含水固体状物質と研磨用スラリーは、嵩密度が高く、保管や輸送等が容易である。

## 【0002】

【従来の技術】近年、気相法無機酸化物粒子を水に分散して成るスラリーが、超LSI等の半導体装置の研磨用として用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】研磨用スラリーの原料である気相法無機酸化物粒子は、非常な微粒子であるため、嵩密度が非常に低く、例えば、ヒュームド法シリカで約0.05g/cm<sup>3</sup>、ヒュームド法アルミナで約0.05g/cm<sup>3</sup>、ナノフェーズテクノロジーズ社法シリカで約0.05g/cm<sup>3</sup>程度である。このように嵩密度が低いため、保管や輸送に大きなスペースをとり、取り扱い難く、コスト高でもある。このため、気相法無機酸化物粒子の嵩密度を増加させることが望まれている。嵩密度を増加させる方法としては、例えば、含まれている空気を抜く方法があるが、その方法では、嵩密度を1.5～2g/cm<sup>3</sup>程度に上げるのが限度である。このため、気相法無機酸化物粒子を水等の液体に分散させて保管／輸送することも検討されているが、気相法無機酸化物粒子の水性分散体は、極めて凝集し易く、不安定であるという問題がある。なお、安定して保管する方法として、pHを調整したり、分散剤を添加したりすることも考えられるが、その場合には、その後の利用を制約される場合がある。また、半導体装置の研磨用スラリーは、ゴミ等の混入を避けるために、製造設備をクリーンルームやクリーンブース内に設置する場合がある

が、研磨用スラリーの原料である気相法無機酸化物粒子は、粉塵として舞い易いため、クリーンルーム等のクリーン度を低下させ易いという問題もある。このため、気相法無機酸化物粒子が、粉塵として舞うことのないようにすることが望まれている。本発明は、研磨用スラリーの原料である気相法無機酸化物粒子の嵩密度を増加して保管や輸送に適したようにすること、及び、気相法無機酸化物粒子が粉塵として舞うことのないようにすることを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、気相法無機酸化物粒子に特定量の水を添加することで嵩密度を増加させ、且つ、長期間に渡って安定に保管することができ、さらに、粉塵の発生を大幅に低減できる事を見出しており、本発明をするに至った。請求項1の発明は、気相法で合成した無機酸化物粒子100重量部に水40～300重量部を添加してなることを特徴とする含水固体状物質である。請求項2の発明は、請求項1の無機酸化物粒子が、ヒュームド法（高温火炎加水分解法）、又はナノフェーズテクノロジー社法（金属蒸発酸化法）の何れかの手法により合成した無機酸化物粒子であることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項1又は請求項2の固体状物質が、その嵩密度が0.3～3g/cm<sup>3</sup>の範囲にある粒状体であることを特徴とする。請求項4の発明は、請求項1～請求項3の何れかの固体状物質を、分散粒子の平均粒径が0.05～1.0μmとなるように水に分散して成ることを特徴とする研磨用スラリーである。本願発明で用いられる気相法無機酸化物は、ヒュームド法（高温火炎加水分解法）やナノフェーズテクノロジー社法（金属蒸発酸化法）等の気相法で合成した無機酸化物であり、高純度である。ヒュームド法で合成された無機酸化物は、高純度である上に比較的安価であるため、好ましい。本願発明で用いられる気相法無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化ゲルマニウム、酸化バナジウム、酸化タンクステン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化マンガン、酸化亜鉛等の金属酸化物を例示することができる。これらの中では、特に、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化セリウムが好ましい。

【0005】含水固体状物質の製造方法：上記の気相法無機酸化物粒子100重量部に水40～300重量部を添加して本願発明の含水固体状物質を得る方法は、特に限定されない。例えば、攪拌機を設けた混合槽に気相法無機酸化物粒子と水とを少量ずつ添加しつつ、弱く攪拌して混合することにより、本願発明の含水固体状物質を得ることが出来る。なお、混合時の攪拌が強すぎると、気相法無機酸化物の含水物がスラリー状になるため好ましくない。このため、攪拌によって製造する場合には、

特に、その強さに注意する必要がある。攪拌型の造粒機としては、例えば、フロージェットグラニュレータ（株式会社大川原製作所製）や、高速攪拌型混合造粒機NMG-P, NMG-H, NMG-L型（株式会社奈良製作所製）がある。攪拌機を用いずに本願発明の含水固体状物質を製造する方法としては、転動式造粒機、流動式造粒機等を用いる方法がある。転動式造粒機は、回転する回転板の上に気相法無機酸化物粒子を供給するとともに、水をスプレー等で供給するものであり、例えば、回転板の傾斜や深さ、回転数等を変えたり、適宜に回転板に設ける溝の深さや形状等を適宜に選択する等して、所望の粒状物を、連続的又はバッチ式に得るものである。転動式造粒機としては、例えば、マルメライザー（不二パウダル株式会社製）や、クリモトパン型造粒機（株式会社栗本鐵工所製）がある。流動式造粒機は、送風で形成された流動層に気相法無機酸化物粒子を連続的に投入し、霧化された微粒水滴と接触させて凝集・造粒するものである。流動式造粒機としては、例えば、ミクスグラード（株式会社大川原製作所製）がある。なお、同機の乾燥工程は行わないものとする。これらの装置は、必要に応じ、金属汚染を少なくするため、ポリウレタン、テフロン、エポキシ樹脂等のライニング、コーティングや、ジルコニア等のセラミックスライニングを、接液部や接粉部に施してあることが好ましい。なお、上記は、本願発明の含水固体状物質として、粒状の物質を得る場合に用いることができる装置であるが、本願発明の含水固体状物質は、粒状に限定されず、例えば、板状、塊状等であってもよい。粒状の場合、粒径は0.5~100mmφ、好ましくは1~30mmφ、より好ましくは2~20mmφである。本願発明の含水固体状物質を粒状に製造した場合には、その嵩密度は、0.3~3g/cm<sup>3</sup>の範囲が好ましい。さらに好ましくは、0.4~2g/cm<sup>3</sup>、特に好ましくは0.4~1.5g/cm<sup>3</sup>である。水としては、必要な純度のイオン交換水等を用いることができる。水の量は、気相法無機酸化物の種類、その平均粒径や比表面積などによっても異なるが、酸化物粒子粉末100重量部に対し、40~300重量部、好ましくは50~200重量部、より好ましくは60~150重量部である。原料である気相法無機酸化物粒子の平均粒径が小さいために比表面積が大きい場合には、多めの水が必要である。水の量が40重量部より少ないと、所望の含水固体物質が得られないか、又は、含水固体物質が得られたとしても嵩密度を十分に増加させることができず、また、製造された物質の取り扱い時には粉塵が多く発生するため、好ましくない。水の量が300重量部を越えると、製造された物質が固体状にならず、好ましくない。なお、必要に応じて、製造後の用途に照らして支障の無い範囲で、本願発明の含水固体状物質に酸やアルカリを添加してもよい。

【0006】研磨用スラリーの製造方法：本願発明の含

水固体状物質を、例えば、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ副回転軸を主回転軸により回転させる方式の混練機の混練槽内で、必要に応じて添加された水系媒体とともに攪拌することにより、本願発明の研磨用スラリーを得ることができる。なお、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ副回転軸を主回転軸により回転させる方式は、一般的に、遊星方式と呼ばれる。

【0007】遊星方式の混練機：図1は遊星方式の混練機を模式的に示し、(a)は上面図、(b)は側面図である。図示のように、遊星方式の混練機の混練槽10内には、副回転軸aの周囲を矢印方向へ回転する攪拌ブレード11aと、副回転軸bの周囲を矢印方向へ回転する攪拌ブレード11bが設けられているとともに、これら2個の副回転軸a, bを矢印方向へ回転させる主回転軸cが設けられている。即ち、遊星方式の混練機とは、攪拌ブレードが副回転軸の周囲を回転（自転）し、且つ、副回転軸が主回転軸の周囲を回転（公転）するように構成された混練機である。このように設けられた攪拌ブレード11a, 11bは複雑な軌跡で運動するため、混練槽内の流体は均一に混練され、凝集体は十分に分断され、その結果、多量の粉体を比較的少量の液体中に効率良く分散することが可能となる。なお、図1では、副回転軸がaとbの2本の場合が示されているが、副回転軸は1本でもよく、3本以上でもよい。また、副回転軸を複数本設ける場合は、各副回転軸を等間隔に設けてもよく、等間隔でなくともよい。また、図1では、1本の副回転軸当たり2枚の攪拌ブレードが1組として設けられているが、1枚の攪拌ブレードでもよく、3枚以上の攪拌ブレードを1組として設けてもよい。また、攪拌ブレードの副回転軸と同軸に又は攪拌ブレードの副回転軸とは別軸に高速回転翼を設けて、該高速回転翼により凝集体の分断・分散能力を更に向上させてもよい。また、図1では、主回転軸c及び副回転軸a, bが、何れも上面視で反時計方向へ回転する場合が示されているが、主回転軸と副回転軸の回転方向を相互に反対方向に設定して、攪拌ブレードの運動の軌跡を変てもよい。また、図1では、攪拌ブレード11a, 11bが、両端部間で湾曲するとともに捩じれている、所謂ひねり形状の場合が示されているが、攪拌ブレードの形状としては、混練槽内の流体を均一に混練でき、凝集体を十分に分断でき、その結果として、多量の粉体を比較的少量の液体中に効率良く分散させることができる形状であれば、他の形状を採用してもよい。上記の要請を満たす遊星方式の混練機としては、例えば、下記の名称で提供されている混練機が挙げられる。例えば、万能混合攪拌機（ダルトン（株）製）、ユニバーサルミキサー（（株）パウレック製）、KPMパワーミックス（（株）栗本鐵工所）、プラネタリーニーダーミキサー（アシザワ（株）製）、T. K. ハイビスピスディスマックス（特殊機化工業（株）製）、プラネタリーディスパー（浅田鉄工（株））等が好ましく用いられる。

特に、自転・公転運動を行う攪拌ブレードと高速回転翼（ディスパー）を組み合わせた装置であるプラネタリーディスパー や、T. K. ハイビスピスディスパーミックスが、多量の粉体を比較的少量の液体中に短時間で均一化に分散させ得るため、好ましい。

【0008】分散時の濃度；本願発明の含水固体状物質から製造される研磨用スラリーの分散時濃度としては、30～70重量%、好ましくは35～60重量%であり、さらに好ましくは40～50重量%である。固体分濃度が30重量%以下では凝集物が多量に残り、沈降・分離する問題が生じたり、増粘してゲル化する場合もある。一方、濃度が70重量%以上と高すぎると、装置の負荷が大きすぎて攪拌動作が停止する問題が生じたり、その状態で無理に攪拌動作を続けると過剰に分散されてしまうため、再凝集により10μm以上の粗大粒子が多量に発生する場合もある。

【0009】添加方法；本願発明の含水固体状物質は、連続的または間欠的に添加しながら攪拌処理することが望ましい。はじめから必要量の含水固体状物質を添加すると、負荷が大きすぎて攪拌機が停止するという問題も生ずる。混練機の電流値（負荷）を監視しつつ過負荷にならないように含水固体状物質を連続的または間欠的に添加すると良い。含水固体状物質の投入装置としては、スクリューで搬送する方式等を挙げることができる。スラリーの製造時に、粉末ではなく本発明の含水固体状物質を用いると、粉末の無機酸化物粒子を用いる場合に比べ、添加時間の短縮が可能であり、装置の稼働効率を大幅にアップできる。

【0010】アルカリ又は酸の添加；上述のスラリーに、酸又はアルカリを添加すると、最終的に得られる研磨用スラリーの安定性が向上するため好ましい。酸を添加する場合は、最終的に希釈した後に得られる研磨用スラリーのpHが7～2の範囲が好ましい。また、アルカリを添加する場合は、最終的に希釈した後に得られる研磨用スラリーのpHが7～12の範囲が好ましい。pHが2より低かったり、pHが12より高かったりすると、無機酸化物粒子が溶解したり、粒子が凝集するという問題が生ずる。酸又はアルカリの添加の時期は、あらかじめ本願発明の含水固体状物質中に添加する方法、攪拌途中、混練後、の何れの工程でも良い。酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸や、酢酸、フタル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ポリアクリル酸、マレイン酸、ソルビン酸等の有機酸、等を用いることができる。好ましくは、1価の酸である塩酸、硝酸、酢酸である。アルカリとしては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基、エチレンジアミン、トリエチルアミン、ピペラジンなどのアミン類等を用いることができる。

【0011】希釈等；前記のように得られたスラリー

は、混練工程後に希釈することが望ましい。希釈する程度は、分散された無機酸化物粒子の種類や混練時の固形分濃度によって異なるが、水系媒体で希釈することにより、混練時の固形分濃度より5重量%程度以上、固形分濃度を低下させることができが望ましい。混練工程時の固形分濃度のままでは高粘度であるため取り扱いが困難であるばかりでなく、更に増粘したり、ゲル化するという問題が生ずる。希釈する方法としては、混練機に直接水系媒体を投入する方法が、混練機より取り出し易くなるため好ましい。混練工程の後、更に均一性を高めるために、さらに別の混練機もしくは分散装置を用いて分散処理することで、本発明の研磨用スラリーを得ることもできる。その場合には、例えば、コレス型高速攪拌分散機、ホモミキサー、高圧ホモジナイザーまたはビーズミルを、好ましく用いることができる。また、前述の混練機、分散装置、粉体投入装置としては、研磨用スラリー中への金属汚染をできるだけ防ぐため、ポリウレタンやテフロンやエポキシ樹脂等のライニングや、ジルコニア等のセラミックスライニングを、内壁や攪拌羽根等の接液部・接粉部に施して、耐磨耗性を高めたものが好ましい。

【0012】分散工程で用いる装置の他の例；前述の遊星方式の装置の他に、研磨用スラリーの製造工程では、例えば、流体を衝突させて分散させる高圧ホモジナイザー（商品名：マントンガウリンホモジナイザー（同業商事（株）），ベルトリホモジナイザー（日本精機製作所（株）），マイクロフルイダイザー（みづほ工業（株）），ナノマイザー（月島機械（株）），ジーナスPY（白水化学工業（株））、システムオーガナイザー（日本ビーイーイー（株）），アルティマイザー（伊藤忠産機（株））等）等を用いることができる。また、ビーズミルのような分散機も使用できる。ビーズの材料としては、例えば、無アルカリガラス、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、チタニア、チッ化ケイ素が好ましい。研磨用スラリーの製造処理は、一種類の分散機を使用しても良く、2種類以上の分散機を複数回使用しても良い。遊星方式の装置に加えて、遊星方式以外の装置を分散工程で用いる場合、研磨用スラリー中への金属汚染をできるだけ防ぐため、ポリウレタンやテフロンやエポキシ樹脂等のライニングや、ジルコニア等のセラミックスライニングを、内壁や攪拌羽根等の接液部に施して耐磨耗性を高めたものが好ましいことは前述の遊星方式の装置の場合と同様である。

【0013】沪過；本発明の研磨用スラリー中に存在する粗大粒子を十分に除去するためには、研磨用スラリー製造のための混練り後、さらに、フィルターで沪過処理することが好ましい。フィルターとしては、デプス型のデプスカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社、日本ポール社等）の他、フィルターバック式（ISP社）のフィルターを用いることができる。デプス型のフィルターとは、沪過材の孔構造が入口側で粗く、出口

側で細かく、且つ、入口側から出口側へ向かうにつれて連続的に又は段階的に細かくなるフィルターである。即ち、沪過材が十分に厚いために（例：0.2～2cm）、該沪過材を通過する流体中から多量の異物を捕集できるフィルターである。例えば、図2（b）に示すように、孔構造が、流体の侵入（入口）側で粗く、排出（出口）側で細かく、且つ、侵入側から排出側へ向かうにつれて連続的に又は段階的（段階は、1段階でもよく、2段階以上でもよい）に細かくなるように設計された厚さdの沪過材である。これにより、粗大粒子の中でも比較的大きな粒子は侵入側付近で捕集され、比較的小さな粒子は排出側付近で捕集され、全体として、粗大粒子はフィルターの厚み方向の各部分で捕集される。その結果、粗大粒子の捕集が確実に行われるとともに、フィルターが目詰まりし難くなつてその寿命を長くできる効果がある。また、望ましくは、図2（b）に示すように、纖維の太さが、流体の侵入（入口）側で太く、排出（出口）側で細く設計されることにより、空隙率が、流体の侵入側と排出側の間で略一様とされた沪過材が用いられる。ここで、空隙率とは、流体の通過方向に直交する平面内の単位断面積当たりの空隙の割合である。このように空隙率が略一様であるため、沪過時の圧力損失が小さくなり、粗大粒子の捕集条件が厚さ方向で略一様となる。さらに、比較的低圧のポンプを用いることができる。デブス型フィルターは、図2（a）に示すような中空円筒形状のカートリッジタイプのフィルター201でもよく、また、図3（b）に示すような袋状タイプのフィルター202でもよい。中空円筒形状のフィルター201の場合は、沪過材の厚みを所望の厚さに設計できる利点がある。袋状タイプの場合は、流体が袋内から袋外へ通過するようにフィルター部200（図3（a）参照）内に設けられるため、交換時に、被沪過物をフィルター202と一緒に除去できるという効果がある。このようなデブス型フィルターを、例えば、図3（a）に示すフィルター部200内にセットして用いることにより、混練り工程後のスラリー中から、粗大粒子を除去することができる。なお、フィルターの孔構造を適切に選択することで、除去する粗大粒子の粒径をコントロールできる。図3（a）は、分散機101内の水系媒体中に無機粒子を添加して分散させ、この分散体をタンク102内に貯留した後、該タンク102から送り出してポンプPによりフィルター部200に圧送し、該フィルター部200内にセットしたフィルター201（又は202）により沪過した後、弁V1を経て再びタンク102内に戻すという循環を繰り返すことで分散体内の粗大粒子を十分に除去した後、弁V1を閉じるとともに弁V2を開いて、粗大粒子除去後の水性分散体をタンク300内に貯留するシステムを示す。なお、図3（a）では、循環式のシステムが示されているが、1回パス方式のシステムを用いてもよい。また、1回パス方式の場合、加圧ポンプPに代えて、タンクを空気圧等で加圧し

てフィルター処理してもよい。なお、遠心分離法を組み合わせて用いてもよい。また、孔構造が大きいフィルターを前段に組み合わせてプレフィルターとして使用すると、更に目詰まりし難くなつて、デブス型フィルターの寿命を長くできる効果がある。

#### 【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。以下の各実施例に於いて、含水率は、製造された含水物を250℃で20分間加熱し、その重量減から計算した。また、嵩密度は、1000mLのメスシリンダーに製造された含水物約500g入れ、その重量と容積に基づいて算出した。

#### 【0015】含水固体状物質の実施例：

実施例-1；3Lのプラスチック製ビーカーに、エロジル#50（ヒュームド法によるSiO<sub>2</sub>の粉末、嵩密度0.05g/cm<sup>3</sup>、日本エロジル社製）4gを入れ、これにイオン交換水5gをスプレーにて添加し、ビーカーを振り混ぜた。さらに、上記のエロジル4gとイオン交換水約5gを添加して振り混ぜる操作を繰り返すことにより、合計40gの上記のエロジルに合計50gのイオン交換水を添加して均一に含水させた粒状物を得た。この操作を繰り返すことで、900gの粒状物を得た。得られた粒状物の粒径は、概ね1～10mmの範囲、平均の含水率は55%、嵩密度は0.70g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例-2；エロジル#50に換えてエロジル#90（ヒュームド法によるSiO<sub>2</sub>の粉末、嵩密度0.05g/cm<sup>3</sup>、日本エロジル社製）を用いた他は、実施例-1と同様にして粒状物を得た。得られた粒状物の粒径は、概ね1～10mmの範囲、平均の含水率は55%、嵩密度は0.72g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例-3；エロジル#50に換えてエロジル#200（ヒュームド法によるSiO<sub>2</sub>の粉末、嵩密度0.05g/cm<sup>3</sup>、日本エロジル社製）を用いた他は、実施例-1と同様にして粒状物を得た。得られた粒状物の粒径は、概ね1～10mmの範囲、平均の含水率は55%、嵩密度は0.68g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例-4；エロジル#50に換えて酸化アルミニウムC（ヒュームド法によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末、嵩密度0.05g/cm<sup>3</sup>、日本エロジル社製）を用いた他は、実施例-1と同様にして粒状物を得た。得られた粒状物の粒径は、概ね1～10mmの範囲、平均の含水率は55%、嵩密度は0.71g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例-5；エロジル#50に換えてNano-Tek（金属蒸発酸化法によるTiO<sub>2</sub>の粉末、嵩密度0.05g/cm<sup>3</sup>、シーアイ化成（株）製）を用いた他は、実施例-1と同様にして粒状物を得た。得られた粒状物の粒径は、概ね1～10mmの範囲、平均の含水率は55%、嵩密度は0.71g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0016】実施例-6；ラボ攪拌器（東京理化機械

(株) 製攪拌器、マゼラーゼ-2100型)を備えた20Lのプラスチック製容器に、アエロジル#50を40g入れ、ゆっくり攪拌しながらイオン交換水を50gスプレーにて添加した。粒状物が出来た段階で攪拌しながら更にアエロジル#50を40g入れ、ゆっくり攪拌しながらイオン交換水を50gスプレーにて添加した。この操作を繰り返すことで、合計アエロジル#50を400gとイオン交換水500gから成る粒状含水物を得た。その粒径は概ね1~12mmの範囲、平均の含水率は55%、嵩密度は0.71g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例-7：マルメライザー(不二パウダル社製)を用いて含水粒状物を製造した。すなわち、底板を回転させながらアエロジル#50を約50gずつ、イオン交換水をスプレーにて約40gずつ添加して、合計アエロジル#50約1000gとイオン交換水約800gから成る粒状含水物を得た。その粒径は概ね5~10mmの範囲、平均含水率は45%、嵩密度は0.76g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0017】研磨用スラリーの実施例：

実施例-8：実施例-6を繰り返すことで、含水固体状物質約2kgを製造した。その粒径は概ね1~12mmの範囲、平均含水率は55%、嵩密度は0.71g/cm<sup>3</sup>である。この含水固体状物質1.8kgを、遊星式混練り機(TKハイビスピスマックス・3D-5型)を用い、その主回転軸を30rpm・副回転軸を90rpmで回転させることによりひねりブレードで混練りしながら、8分間かけて連続的に添加した。添加後、さらに1時間、副回転軸を90rpmで回転させることによるひねりブレードでの混練りする操作と、直径50mmのコレス型高速回転翼の副回転軸を5000rpmで回転させることによるディスパー処理を、それぞれ主回転軸を30rpmで回転させながら同時に実施した。その後20重量%の水酸化カリウム水溶液を81g添加し、ひねりブレードの副回転軸を90rpmで回転させる混練り操作と、直径50mmのコレス型高速回転翼の副回転軸を5000rpmで回転させるディスパー処理を、それぞれ主回転軸を30rpmで回転せながら同時に実施する操作を60分間行った。上記の操作により得られたスラリーをイオン交換水で希釈して、30重量%濃度の酸化ケイ素の水性分散体を得た。この水性分散体を、さらに、ポアサイズ5μmのデプスカ-

トリッジフィルター(MCY1001Y050H13、日本ポール社製)で処理することにより粗大粒子を除去した。得られた酸化ケイ素水性分散体の体積基準の平均粒子径は0.20μm、pHは10.6であった。この酸化ケイ素分散体を用い、研磨機としてラップマスター(定盤径380nmのLM-15、SFT社製)を用い、該研磨機の定盤にロデール・ニッタ社製のパッドIC1000を張り付け、該パッドにシリコンウエハーを装着して、研磨テストを行った。研磨条件は、圧力23.3g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数60rpm、ヘッド回転数60rpm、酸化ケイ素分散体濃度10重量%、酸化ケイ素分散体の供給量50g/cm<sup>2</sup>とした。その結果、スクラッチは認められなかった。研磨速度は、400Å/分であった。なお、この速度は、粉末状のアエロジル#50から、上記の装置を用いて製造したスラリーの場合と同等である。また、含水固体状物質を用いた場合、混練機の投入時の粉塵発生は全く無かった。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明によると、研磨用スラリーの原料である気相法無機酸化物粒子を含水固体状物質とするため、その嵩密度が増加し、保管や輸送に適するようになる。また、粉塵として舞うことを防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】遊星方式の混練機を示し、(a)は上面図、(b)は側面図。

【図2】(a)は中空円筒形状のデプス型のカートリッジフィルターを模式的に示す斜視図、(b)はデプス型フィルターの厚み方向の孔構造と遷移径を説明する模式図。

【図3】(a)は図2のデプス型フィルターを用いて汎用するシステムの一例を示す構成図、(b)は袋錠のデプス型フィルターを模式的に示す斜視図。

#### 【符号の説明】

10 遊星方式の混練機の混練槽

a 副回転軸

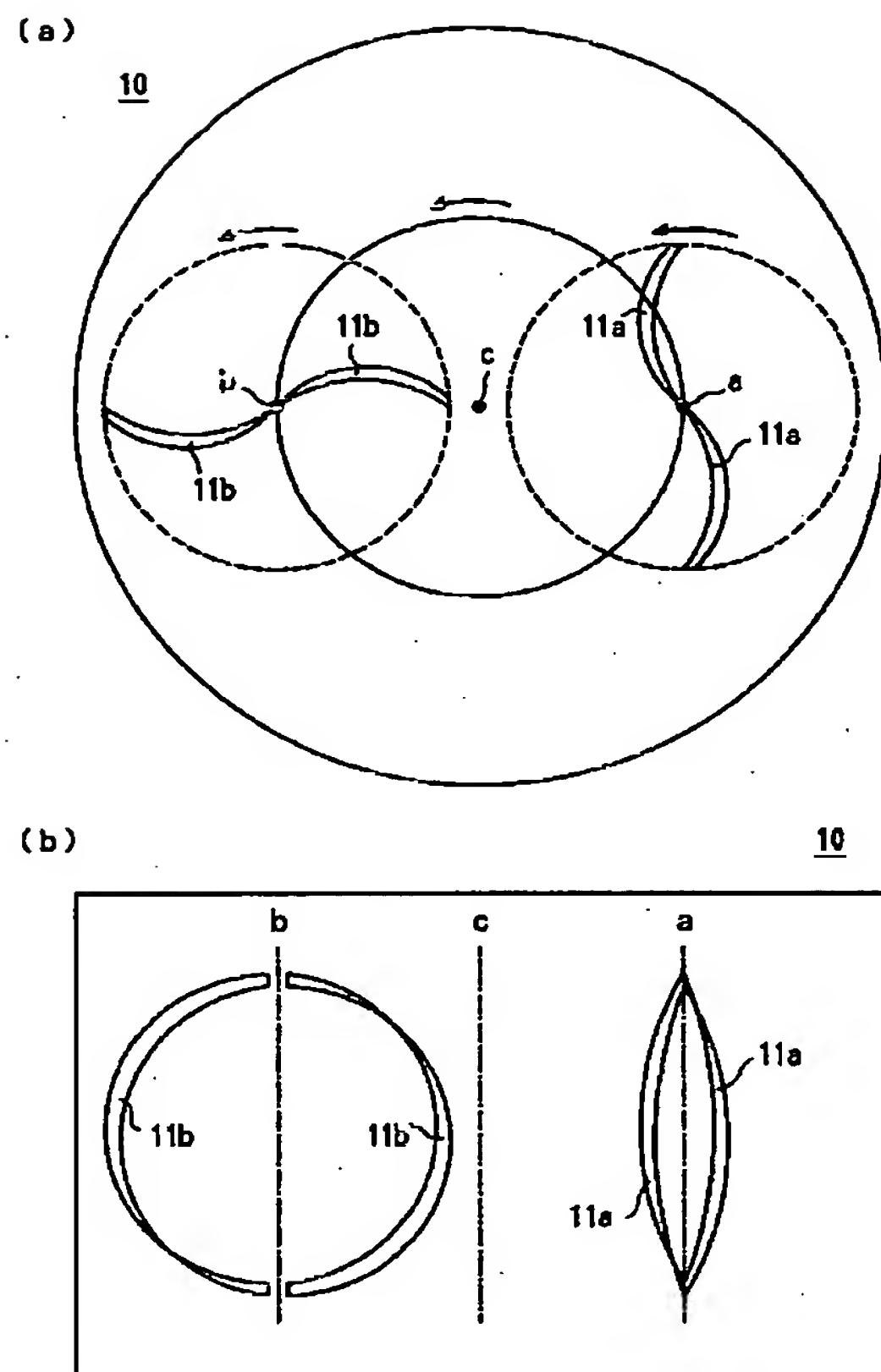
11a 攪拌ブレード

b 副回転軸

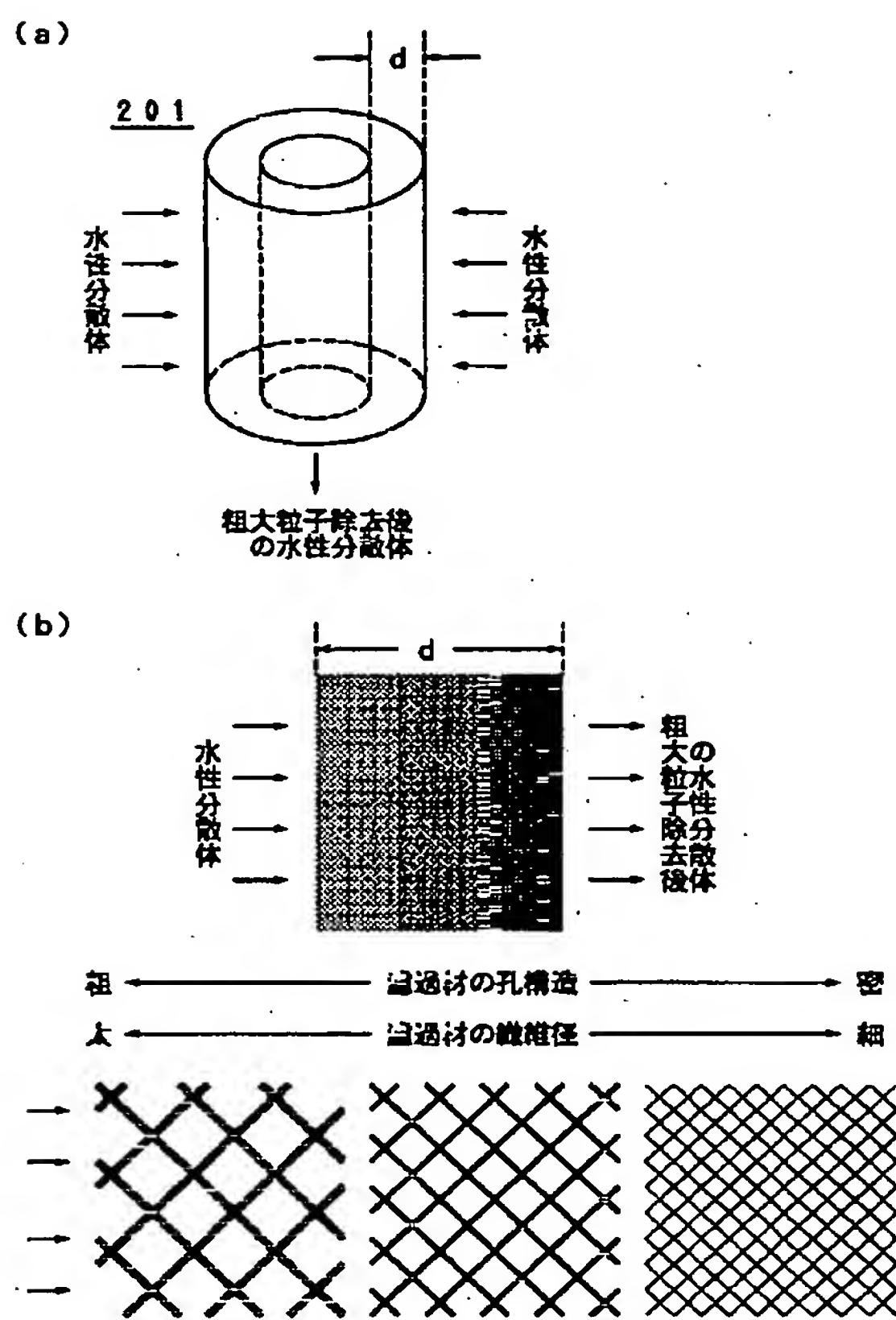
11b 攪拌ブレード

c 主回転軸

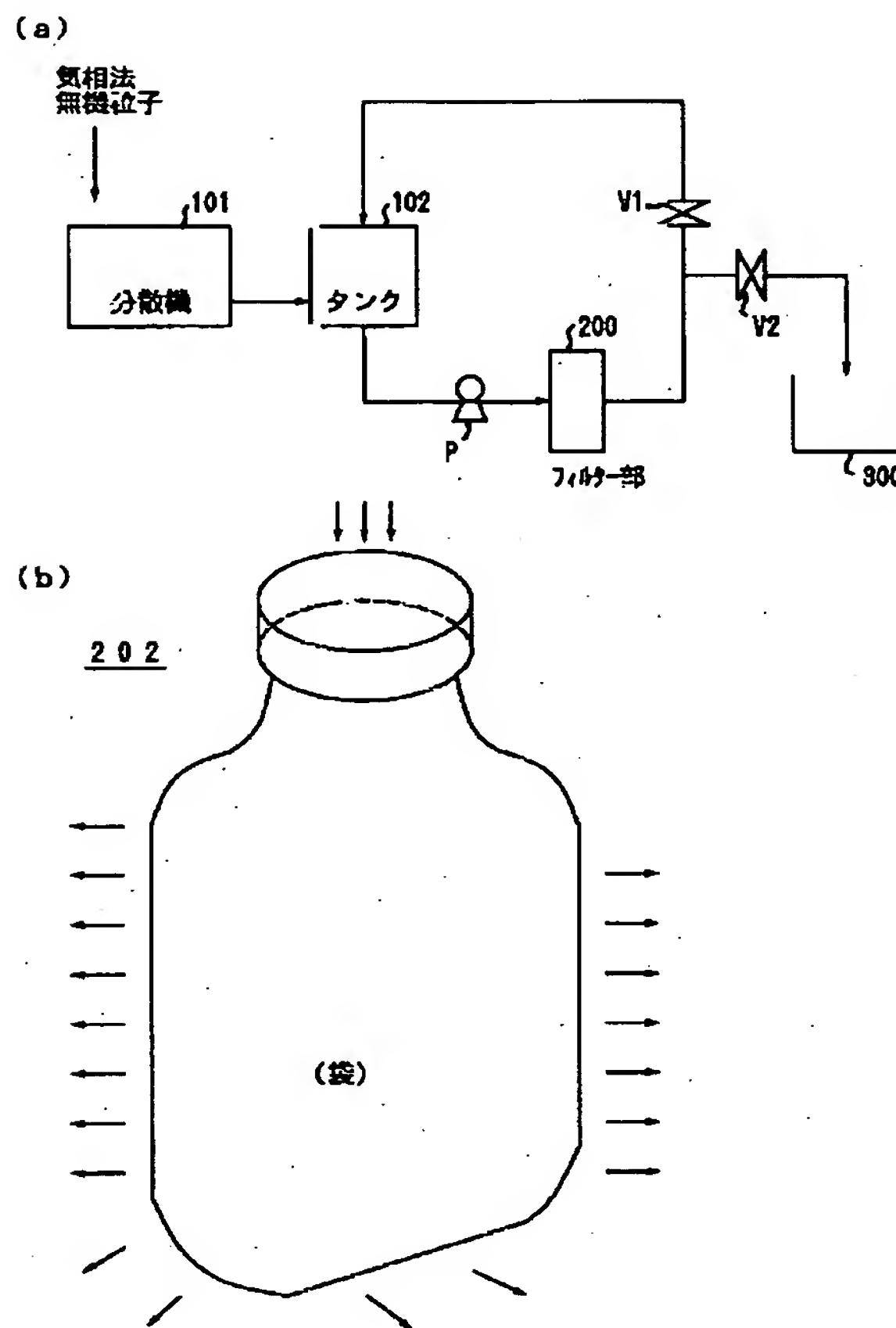
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年1月13日(2000.1.13)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】研磨用スラリーの原料である気相法無機酸化物粒子は、非常に微粒子であるため、嵩密度が非常に低く、例えば、ヒュームド法シリカで約 $0.05\text{ g/cm}^3$ 、ヒュームド法アルミナで約 $0.05\text{ g/cm}^3$ 、ナノフェーズテクノロジーズ社法シリカで約 $0.05\text{ g/cm}^3$ 程度である。このように嵩密度が低いため、保管や輸送に大きなスペースをとり、取り扱い難く、コスト高でもある。このため、気相法無機酸化物粒子の嵩密度を増加させることが望まれている。嵩密度を増加させる方法としては、例えば、含ま

れている空気を抜く方法があるが、その方法では、嵩密度を1.5~2倍程度に上げるのが限度である。このため、気相法無機酸化物粒子を水等の液体に分散させて保管／輸送することも検討されているが、気相法無機酸化物粒子の水性分散体は、極めて凝集し易く、不安定であるという問題がある。なお、安定して保管する方法として、pHを調整したり、分散剤を添加したりすることも考えられるが、その場合には、その後の利用を制約される場合がある。また、半導体装置の研磨用スラリーは、ゴミ等の混入を避けるために、製造設備をクリーンルームやクリーンブース内に設置する場合があるが、研磨用スラリーの原料である気相法無機酸化物粒子は、粉塵として舞い易いため、クリーンルーム等のクリーン度を低下させ易いという問題もある。このため、気相法無機酸化物粒子が、粉塵として舞うことのないようにすることが望まれている。本発明は、研磨用スラリーの原料である気相法無機酸化物粒子の嵩密度を増加して保管や輸送に適したようにすること、及び、気相法無機酸化物粒子

が粉塵として舞うことのないようにすることを目的とする。

## フロントページの続き

(51) Int.CI. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
(72)発明者 早坂 伸夫 神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式 会社東芝横浜事業所内		(72)発明者 筧田 清信 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内	
(72)発明者 奥村 勝弥 神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式 会社東芝横浜事業所内		Fターム(参考) 3C058 AA07 CA01 CB06 CB10 DA02 DA17 4G042 DA01 DB05 DB08 DB09 DC03 4G065 AA01 AA02 AA06 AA09 AB22X AB25X BA07 BB01 BB06 CA11 CA12 DA09 EA03 EA06 EA10	
(72)発明者 飯尾 章 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内		4G075 AA27 AA35 AA37 BA01 BA05 BA06 BB02 BD14 CA02 CA66	
(72)発明者 服部 雅幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内			